PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

G02B 1/04, C08L 79/04, C08G 73/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/11415

A2 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

18. April 1996 (18.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE95/01353

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. September 1995

(28.09.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 35 992.6

8. Oktober 1994 (08.10.94)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT. SE).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Monika [DE/DE]; Boizenburger Strasse 13, D-12619 Berlin (DE). KRÜGER, Harmut [DE/DE]; Friedlander Strasse 126, D-12489 Berlin (DE). BRÄUER, Andreas [DE/DE]; Dorfstrasse 19, D-07646 Rabis (DE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];

(54) Title: PLASTIC OPTICAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: OPTISCHE ELEMENTE AUS KUNSTSTOFF

(57) Abstract

The invention relates to polycyanate resin optical components with a refractive index at 633 nm in the range from 1.45 to 1.70 and an optical attenuation at 1.3 or 1.55 μ m of 0.1 to 1.0 dB/cm.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft optische Elemente aus Polycyanuratharzen, die einen Brechungsindex bei 633 nm im Bereich von 1,45 bis 1,70 und eine optische Dämpfung bei 1,3 bzw. 1,55 μm von 0,1 bis 1,0 dB/cm zeigen.

WO 96/11415 PCT/DE95/01353

Optische Elemente aus Munststoff

Beschreibung

Die Erfindung betrifft optische Elemente aus Kunststoff und insbesondere solche aus Polycyanuratharzen.

Polymere sind zunehmend interessante Materialien für die Optik, Mikrooptik, integrierte Optik und Mikrosystemtechnik. Sie finden dabei Verwendung in optischen Geräteteilen sowie in speziellen Optiken als Linsen, Prismen, zur Fixierung optischer Systeme, als Trägermaterial für optische Schichten sowie als transparentes Beschichtungsmaterial für Spiegel und Linsen. Polymere können für optische Fasern und zur Erzeugung von Wellenleiterstrukturen eingesetzt werden. Ihr allgemeiner Vorteil liegt in der günstigen technologischen Verarbeitbarkeit und ihrer im Vergleich zu Glas geringeren Dichte.

Insbesondere die Anwendung als Wellenleiter stellt mannigfaltige Anforderungen an das Polymer. Die Brechzahl des Materials soll möglichst variierbar und an bestimmte Substrate anpaßbar sein. Bei einer Anwendung in der optischen Nachrichtentechnik werden geringe Materialabsorptionen bei 1,3 und 1,55 µm gefordert. Die Dämpfungsverluste durch Volumendefekte (Inhomogenitäten, Mikroblasen) sind zu minimieren. Neben bestimmten technologischen Anforderungen, wie Schichtherstellung und Strukturierbarkeit sind insbesondere die thermische und thermo-mechanische Stabilität, angepaßte Ausdehnungskoeffizienten und ein geringer Schrumpf Voraussetzungen für einen Einsatz von Polymeren für Wellenleiterstrukturen in der integrierten Optik.

Bisher für optische Anwendungen genutzte Kunststoffe sind Polymethacrylate und Polycarbonate. Ihr Brechzahlbereich ist jedoch mit 1,49 bzw. 1,58 relativ eingeschränkt und nicht ohne weiteres variierbar. Beide Polymerklassen weisen eine excellente optische Transparenz auf, sind jedoch bedingt durch ihre chemische Struktur thermisch und thermo-mechanisch nicht besonders stabil. So ist Polycarbonat beispielsweise durch seinen relativ niedrigen Glasumwandlungsbereich bei Temperaturen über 130 °C praktisch nicht mehr einsetzbar.

Andere Hochleistungspolymere weisen Glasumwand-lungsbereiche (T_g) von > 180 °C auf. Beispiele hierfür sind Polyarylethersulfone, Polyarylsulfone, Polyaryletherketone, Polyimide und Polyetherimide, die sich, verglichen mit Polymethacrylat und Polycarbonat, jedoch meist schwieriger verarbeiten lassen. Die Anwendung dieser Hoch-T_g-Polymere für optische Systeme wird in verschiedenen Patentschriften beschrieben, so in JP-A- 61-144738, JP-A- 61-005986, DE-A-39 15 734, US-A-4 477 555, EP-A-0 254 275, DE-A-34 29 074, DE-A-39 27 498, DE-A-42 28 853, DE-A-36 36 399. Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist die vergleichsweise hohe optische Dämpfung bei den nachrichtentechnisch relevanten Wellenlängen von 1,3 und 1,55 µm.

Der Erfindung lag demzufolge die Aufgabe zugrunde, leicht verarbeitbare, brechzahlvariable, thermisch und thermo-mechanisch stabile Polymere mit einer geringen Absorption bei 1,3 und 1,55 µm, die für die Herstellung von optischen Elementen geeignet sind, sowie daraus hergestellte optische Elemente bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird mit einem optischen Element der eingangs bezeichneten Art gelöst, daß aus einem Polycyanuratharz hergestellt ist.

Es wurde überraschend gefunden, daß Polycyanuratharze zur Herstellung optischer Elemente mit den oben genannten erwünschten Eigenschaften besonders gut geeignet sind. Dabei handelt es sich überwiegend um bekannte Produkte aus herkömmlichen Polycyanat-Ausgangsmaterialien, wie sie in der Kunststoffindustrie vielfach eingesetzt werden. Entsprechend sind die Ausgangsmaterialien, Herstellungsverfahren und Verarbeitungsverfahren dieser Polycyanuratkunststoffe bekannt.

Besonders geeignet für die erfindungsgemäßen optischen Elemente sind Polycyanuratharze, die aus den nachstehend aufgeführten Verbindungen erhalten werden.

$$N \equiv C - O \longrightarrow \begin{array}{c} R_4 \\ R_4 \\ O - C \equiv N \end{array}$$

worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1-C_{10}-Alkyl$, $C_3-C_8-Cycloalkyl$, $C_1-C_{10}-Alkoxy$, Halogen oder Phenyl ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,

$$N \equiv C - O \longrightarrow Z \longrightarrow R_2$$

$$R_4 \longrightarrow R_3$$

$$R_3$$

worin Z eine chemische Bindung, SO_2 , CF_2 , CH_2 , $CH(CH_3)$, Isopropyl, Hexafluoroisoporpyl, C_1 - C_{10} -Alkyl, O, NR^5 , N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkyloxyalkyl mit C_1 - C_8 -Alkyl, S oder

und
$$CH_2$$
 ist

 CH_2 CH_2

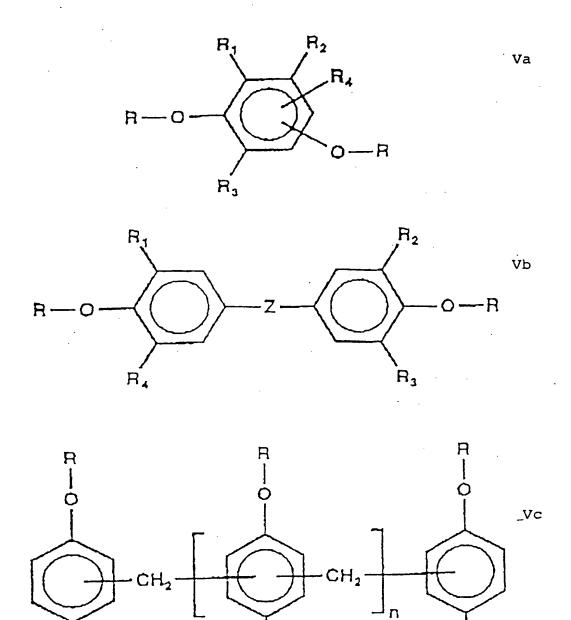
worin ${\rm R}^5$ Wasserstoff oder ${\rm C_{1}\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl}$ ist und n 0 bis 20 ist sowie

Dicyanaten eines perhalogenierten Dihydroxyalkans, insbesondere mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, IV

sowie Mischungen der Polycyanate der Formeln I bis IV.

Die Eigenschaften der vorstehend genannten Polycyanuratharze können dadurch vorteilhaft beeinflußt werden, daß sie zum einen in Mischungen eingesetzt werden, zum anderen aber mit Phenolen, z. B. der Struktur Va bis c, worin R Wasserstoff ist und \mathbb{R}^1 bis \mathbb{R}^5 wie vorstehend definiert sind,

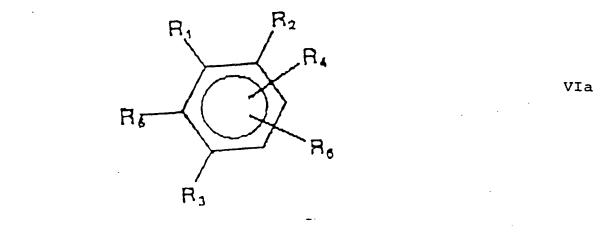
R₅

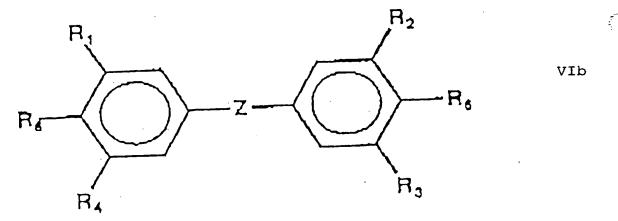


aromatischen Glycidethern der Struktur Va bis c, worin R Glycidyl ist, oder Glycidylanilinen, z. B. der Grundstruktur VIa bis c

 \dot{R}_{δ}

 R_{δ}





$$R_{6}$$
 CH_{2}
 CH_{2}
 R_{5}
 R_{6}
 VIc
 R_{6}
 R_{6}
 VIc
 R_{6}
 R_{5}

worin R_6 $N(R_7)_2$ mit R_7 Glycidyl ist, unter vollständiger Aushärtung umgesetzt werden.

Derartige Coreaktionsprodukte mit Phenolen, aromatischen Glycidethern und Glycidylanilinen sind ebenfalls grundsätzlich bekannt. Beispielsweise können Polycyanuratharze erhalten werden, die, bezogen auf das verwendete Polycyanat oder Polycyanatgemisch, 1 bis 60 Mol% Phenol, 1 bis 99 Mol.% Glycidether oder 1 bis 99 Mol% Glycidylanilin oder Gemische dieser Komponenten enthalten.

Die erfindungsgemäß verwandten Polycyanuratharze haben insbesondere eine Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$ von 100 bis 250 °C, besonders bevorzugt von 180 bis 250 °C. Ihr Brechungsindex bei 633 nm liegt vorzugsweise im Bereich von 1,45 bis 1,70, besonders bevorzugt im Bereich von 1,55 bis 1,65.

Erfindungsgemäß können optische Dämpfungen im Bereich von 0,1 bis 1,0 dB/cm bei 1,3 bzw 1,55 μ m erreicht werden.

Geeignet sind die Polycyanuratharze zur Herstellung von Wellenleiterstrukturen, Linsen, Prismen, korrigierten Linsensystemen, optischen Lichtleitfasern und Trägern für optische Schichten sowie zum Verkleben optischer Komponenten und zur Faserankopplung, wie auch für zahlreiche andere Zwecke.

Die verwendeten Polycyanuratharze können erfindungsgemäß dadurch erhalten werden, daß Gemische

verschiedener Dicyanate in der Polymerbildungsreaktion eingesetzt werden. Weiterhin können die Polycyanurate dadurch erhalten werden, daß Dicyanate in Coreaktionen mit Phenolen, aromatischen Glycidethern oder Glycidylanilinen zu den erfindungsgemäßen Produkten führen. Die Brechzahl der beschriebenen Polycyanuratharze ist durch die Mischung der Monomerkomponenten in einem weiten Bereich (1,45 bis 1,70) variierbar und einstellbar. Die thermische Stabilität der Polymere liegt bei bis zu 250 °C. Die Glasumwandlungsbereiche der erfindungsgemäßen Harze liegen zwischen 100 und 250 °C, und insbesondere bei > 180 °C.

Die beschriebenen Harze weisen im Vergleich zu anderen Hoch-Tg-Polymeren, z. b. Polyimiden, sehr niedrige optische Verluste bei 1,3 und 1,55 µm auf. Die leichte Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Materialien ist dadurch gegeben, daß sie bereits in einer löslichen Prepolymerstufe aus der Lösung mittels spin-coating oder aus der Schmelze mittels Präge- oder Abformtechniken verarbeitet werden können. Die Polymerisate weisen auf verschiedenen Substraten eine gute Haftung auf. Die Endverarbeitung in der Schicht erfolgt durch thermische Härtung.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von Polycyanuratharzen, insbesondere solchen, wie sie vorstehend näher definiert sind, zu Herstellung von optischen Elementen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

100 g Dicyanat des Bisphenol A (Verbindung II mit

 R_1 bis R_4 = H, Z = Isopropyl) werden auf 180 °C unter Rühren und Inertgasatmosphäre erwärmt. Nach 350 min wird das entstandene Prepolymer abgekühlt. Es erstarrt als transparente, amorphe, leicht gelblich gefärbte Masse. Mittels IR-Spektroskopie wird ein OCN-Umsatz von 41 % bestimmt.

Das Prepolymer ist in den gebräuchlichen organischen Lösemitteln löslich. Aus einer 40%igen Lösung in Cyclohexanon werden duch Spin-coating Filme im Dickenbereich von 1 bis 10 µm erhalten. Nach Tempern und Aushärten der Schicht bei zuletzt 200 °C wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,6095 erhalten. Die optische Dämpfung bei 1,32 µm betrug 0,39 dB/cm, bei 1,55 µm 1,1 dB/cm.

Beispiel 2

10 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = H, Z = Hexafluoroiso-propyl) werden bei 180 °C für 70 h bis zur völligen Aushärtung erwärmt. Es wird ein transparenter, amopher, farbloser Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Formkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 663 nm eine Brechzahl von 1,543 bestimmt. Die optische Dämpfung bei 1,32 μ m betrug 0,6 dB/cm, bei 1,55 μ m 0,7dB/cm.

Beispiel 3

25 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = CH_3 , Z = CH_2) werden bei 180 °C für 80 h bis zur völligen Aushärtung er-

wärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, gelblicher Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Formkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,579 (bei 1,3 μ m 1,558) bestimmt. Die optische Dämpfung bei 1,32 μ m betrug 0,6 dB/cm, bei 1,55 μ m 0,6 dB/cm.

Beispiel 4

7 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = CH_3 , Z = CH_2) und 3 g Dicyanat des Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = H, Z = Isopropyl) werden bei 120 °C für 92 h unter Zugabe von 2 % eines Katalysators, bestehend aus 200 Teilen Phenol und 1 Teil $Cu(acac)_2$, bis zur völligen Aushärtung erwärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, gelblicher Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Formkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,592 bestimmt.

Beispiel 5 -

3 g Dicyanat eines substituierten Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = H, Z = Hexafluoroisopropyl) und 7 g Dicyanat des Bisphenol A (Verbindung II mit R_1 - R_4 = H, Z = Isopropyl) werden bei 120 °C für 92 h unter Zugabe von 2 % eines Katalysators, bestehend aus 200 Teilen Phenol und 1 Teil

Cu(acac)₂, bis zur völligen Aushärtung erwärmt. Es wird ein transparenter, amorpher, schach gelblicher Körper erhalten. Mittels IR-Spektroskopie wird der OCN-Umsatz nachgewiesen.

Der entstandene Fromkörper kann mechanisch bearbeitet werden. Durch Polieren werden Stirnflächen zum Einkoppeln des Laserstrahls erhalten. Es wird bei 633 nm eine Brechzahl von 1,592 bestimmt.

Patentansprüche

- 1. Optische Elemente aus Kunststoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein Polycyanuratharz ist.
- 2. Optisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daβ das Polycyanuratharz ausgehend von wenigstens einem Polycyanat der nachstehenden Formeln I bis IV erhältlich ist

$$N \equiv C - O \longrightarrow R_4$$

$$R_4$$

$$O - C \equiv N$$

$$R_3$$

worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, Halogen oder Phenyl ist, wobei die Alkyl- oder Arylgruppen fluoriert oder teilfluoriert sein können,

$$N \equiv C - O \longrightarrow Z \longrightarrow R_3$$

$$R_4 \longrightarrow R_3$$

worin Z eine chemische Bindung, SO_2 , CF_2 , CH_2 , $CH(CH_3)$, Isopropyl, Hexafluoroisoporpyl, C_1 - C_{10} -Alkyl, O, NR⁵, N=N, CH=CH, COO, CH=N, CH=N-N=CH, Alkyloxyalkyl mit C_1 - C_8 -Alkyl, S oder

und
$$CH_2$$
 ist,

 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

worin ${\bf R}^5$ Wasserstoff oder ${\bf C}_1-{\bf C}_{10}$ -Alkyl ist und n 0 bis 20 ist sowie

einem Dicyanat eines perhalogenierten Dihydroxyalkans IV, insbesondere mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen,

sowie Mischungen der Polycyanate I bis IV.

- 3. Optisches Element nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz von einem Bisphenol-A-Dicyanat abgeleitet ist.
- 4. Optische Elemente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycyanuratharze Coreaktionsprodukte der Polycyanate mit Phenolen, aromatischen Glycidethern oder Glycidylanilinen sind.
- 5. Optische Elemente nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycyanuratharze, bezogen auf eingesetztes Polycyanat, 1 bis 60 Mol% Phenol, 1 bis 99 Mol% Glycidyether oder 1 bis 99 Glycidylanilin oder Gemische dieser Komponenten enthalten.

- 6. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz eine Glasübergangstemperatur von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 250 °C, aufweist.
- 7. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Brechungsindex bei 633 nm im Bereich von 1,45 bis 1,70, vorzugsweise 1,55 bis 1,65.
- 8. Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine optische Dämpfung bei 1,3 bzw. 1,55 μm im Bereich von 0,1 bis 1.0 dB/cm.
- Optische Elemente nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Spin-coating des gelösten Polycyanuratharz erhalten wurden.
- 10. Optische Elemente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, da β sie durch Abform- bzw. Prägetechniken aus der Schmelze erhalten wurden.
- 11. Optische Elemente nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycyanuratharz thermisch, ggf. in Gegenwart eines Katalysators, gehärtet wurde.
- 12. Wellenleiterstrukturen, Linsen, Prismen, korrigierte Linsensysteme, optische Lichtleitfasern und
 Träger für optische Schichten sowie Klebstoffe optische Komponenten aus einem Polycyanuratharz, wie
 in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert.

13. Verwendung von Polycyanuratharzen, wie in allen der Ansprüche 1 bis 11 definiert, zur Herstellung optischer Elemente, insbesondere solcher nach Anspruch 11.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

G02B 1/04, C08L 79/04, C08G 73/06

A3

DE

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 96/11415

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

18. April 1996 (18.04.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE95/01353

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. September 1995 (28.09.95) SE).

CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT.

(30) Prioritätsdaten:

P 44 35 992.6

8. Oktober 1994 (08.10.94)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE];

Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Monika [DE/DE]; Boizenburger Strasse 13, D-12619 Berlin (DE). KRÜGER, Harmut [DE/DE]; Friedlander Strasse 126, D-12489 Berlin (DE). BRÄUER, Andreas [DE/DE]; Dorfstrasse 19, D-

07646 Rabis (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 4. Juli 1996 (04.07.96)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,

(54) Title: PLASTIC OPTICAL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: OPTISCHE ELEMENTE AUS KUNSTSTOFF

(57) Abstract

The invention relates to polycyanate resin optical components with a refractive index at 633 nm in the range from 1.45 to 1.70 and an optical attenuation at 1.3 or 1.55 μ m of 0.1 to 1.0 dB/cm.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft optische Elemente aus Polycyanuratharzen, die einen Brechungsindex bei 633 nm im Bereich von 1,45 bis 1,70 und eine optische Dämpfung bei 1,3 bzw. 1,55 μm von 0,1 bis 1,0 dB/cm zeigen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	_				
AT	Osterreich	GA	. Gabon	MR	Mauretanien
ΑŪ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen ·
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
Bj	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RÓ	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
СН	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
Ci	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM .	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China ·	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	ΤJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dånemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam
			-		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

T/DE 95/01353

		-1/00	95/01353
A. CLAS IPC 6	sification of subject matter G02B1/04 C08L79/04 C08G7	3/06	
	to International Patent Classification (IPC) or to both national c	lassification and IPC	
	S SEARCHED		
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classi COBG GO2B COBL		
	ition searched other than minimum documentation to the extent t		·
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms us	ed)
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of th	e relevant passages	Relevant to claim No.
Х	US,A,4 334 045 (WU TSE C ET AL) 1982 see claim 1 see column 5, line 19 - line 49	8 June	1
X	US,A,4 414 366 (WU TSE C ET AL November 1983 see claims 1,11 see column 2, line 7 - line 18 see column 5, line 19 - line 59) 8	1
A	US,A,4 902 752 (SHIMP DAVID A) 2 1990 see claim 1	20 February	1
A	US,A,3 839 442 (DUFFY J ET AL) 1 1974 see claim 1	l October	1
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	Patent familia manhan an lata	4.5.
	•	Patent family members are listed	in annex.
A document	gories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	"T" later document published after the in or priority date and not in conflict to cited to understand the principle or invention	with the application but
tiling da 'L' documen which is citation 'O' documen other mo	at which may throw doubts on priority claim(s) or a cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) in referring to an oral disclosure, use, exhibition or cans are the prior to the international filing date but	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot novolve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the art.	ot be considered to locument is taken alone le claimed invention invention inventive step when the nore other such docuous to a person skilled
	n the priority date claimed	"&" document member of the same pater	
	March 1996	Date of mailing of the international s	earch report
Name and ma	uling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authonzed officer Depijper, R	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

. 2

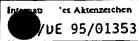
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PAT	l Application No	
1/1	E 95/01353	
	i i	T/UE 95/01353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US-A-4334045	08-06-82	US-A-	4414366	08-11-83	
US-A-4414366	08-11-83	US-A-	4334045	08-06-82	
US-A-4902752	20-02-90	AU-B- EP-A- JP-A- US-A-	2205488 0311341 1144462 4983683	06-04-89 12-04-89 06-06-89 08-01-91	
US-A-3839442	01-10-74	US-A-	3746687	17-07-73	

Form PCT-ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



			JUL 33	,
A. KLAS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTÄNDES G02B1/04 C08L79/04 C08G73/	06		
Nach der i	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen i	Klassifikation und der IPK		
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE			
Recherchie IPK 6	erter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym C08G G02B C08L	abole)		
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprußtoff gehorende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die rech	erchierten Gebiete	fallen
Wahrend d	ter internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und	evil. verwendete S	Suchbegnile)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		· 	<u> </u>
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	abe der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	US,A,4 334 045 (WU TSE C ET AL) 1982 siehe Anspruch 1	8.Juni		1
	siehe Spalte 5, Zeile 19 - Zeile	49		
X	US,A,4 414 366 (WU TSE C ET AL) 8.November 1983 siehe Ansprüche 1,11	10		
	siehe Spalte 2, Zeile 7 - Zeile siehe Spalte 5, Zeile 19 - Zeile	59		
A	US,A,4 902 752 (SHIMP DAVID A) 20 1990 siehe Anspruch 1	9.Februar		1
Α	US,A,3 839 442 (DUFFY J ET AL) 1 1974	.Oktober		1
	siehe Anspruch 1			
☐ Wei	tere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Pa	tentfamilie	
* Besondere 'A' Veroff aber n 'E' älteres Anmei 'L' Veroff schein andere soll oo ausgef 'O' Veroff	ehmen Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, ucht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist. entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	'T' Spätere Veröffentlichu oder dem Priontätsda Anmeldung nicht koll Erfindung zugrundelte Theone angegeben ist 'X' Veröffentlichung von kann allein aufgrund erfindenscher Tätigke 'Y' Veröffentlichung von kann nicht als auf erfinden wenn die Veröffentlichung die Veröffen wenn die Veröffen dem die Ver	ing, die nach dem turn veröffentlicht idiert, sondern nur genden Prinzips obesonderer Bedeut dieser Veröffendlicht beruhend betrach besonderer Bedeut ndenscher Tätigke öffentlichung mit eser Kategone in Verstellen.	ung; die beanspruchte Erfindung it beruhend betrachtet aner oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
P' Verosse dem b	entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	*& Veröffentlichung, die Absendedatum des int	Mitglied derselben	Patentfamilie ist
	.März 1996	19.04		
Name und	Postanschnit der Internationale Recherchenbehorde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bedi	ensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Depijper	, R	<u> </u>

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

2

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung de

selben Patentfamilie gehören

-	io Jes Aktenzeich	ien ,
	DE 95/013	53 . *

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der • Veröffentlichung	
US-A-4334045	08-06-82	US-A-	4414366	08-11-83	
US-A-4414366	08-11-83	US-A-	4334045	08-06-82	
US-A-4902752	20-02-90	AU-B- EP-A- JP-A- US-A-	2205488 0311341 1144462 4983683	06-04-89 12-04-89 06-06-89 08-01-91	
US-A-3839442	01-10-74	US-A-	3746687	17-07-73	